

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-252344
(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl. C08G 59/18
C08L 63/00
C09D163/00

(21)Application number : 07-044827 (71)Applicant : CIBA GEIGY AG
(22)Date of filing : 09.02.1995 (72)Inventor : FINTER JUERGEN
GOTTIS PHILIPPE-GUILHAUME DR
MOECKLI ALFRED

(30)Priority
Priority number : 94 388 Priority date : 09.02.1994 Priority country : CH

(54) ULTRAVIOLET-CROSSLINKABLE SOLID EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ultraviolet-crosslinkable solid epoxy resin compsn. improved in storage stability by compounding a solid oligomeric cationically polymerizable polyglycidyl ether or ester, a multifunctional nucleophilic chain transfer agent, a photoinitiator for cationic polymn., and an additive for a powder coating compsn.

CONSTITUTION: A solid epoxy resin compsn. having an m.p. of 90-180° C is obtd. by melt mixing and kneading, at 70-200° C, (A) a component comprising a solid oligomeric cationically polymerizable polyglycidyl ether or ester or a mixture thereof with a liq. or crystalline monomeric mono-, di-, or polyepoxy resin or with a cyclic acetal and having a glass transition temp. of 35° C or higher, (B) a multifunctional nucleophilic chain transfer agent in such an amt. that the equivalent ratio of the functional groups of this agent to the glycidyl groups of ingredient A is 1 or lower, (C) 0.05-3 wt.% photoinitiator for cationic polymn., and (D) an additive for a powder coating compsn. which does not contain a compd. having a prim. to tert. nitrogen atom or contains such a compd. in a molar amt. of 50% of ingredient C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3484552

[Date of registration] 24.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-252344

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl.*

C 08 G 59/18

C 08 L 63/00

C 09 D 163/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

N L E

N K K

P J S

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全10頁)

(21) 出願番号 特願平7-44827

(22) 出願日 平成7年(1995)2月9日

(31) 優先権主張番号 388/94-0

(32) 優先日 1994年2月9日

(33) 優先権主張国 スイス(CH)

(71) 出願人 390023146

チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト

CIBA-GEIGY AKTIENGESELLSCHAFT

スイス国 4002 バーゼル クリベックシユトラーセ 141

(72) 発明者 ユルゲン フィンター

ドイツ連邦共和国, 79102 フライブルク, ツァジュスシュトラーセ 100

(74) 代理人 弁理士 筒 経夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線により架橋可能な固体エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 a) それぞれ35℃より高いガラス転移温度(T_g)を有する固体オリゴマーカチオン重合性ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステル、あるいはそれらとエポキシ樹脂との、または環状アセタールとの混合物； b) 多官能求核性連鎖移動剤、c) カチオン重合用光開始剤、任意成分としてd) 窒素原子を含む化合物を含まないか、またはそのような化合物をモル濃度に基づいて多くても成分(c)の量の50%のみを含む粉末塗料組成物用の慣用の添加剤基からなる紫外線により架橋可能な固体組成物。

【効果】 上記組成物は露光前の貯蔵安定性と良好な反応性を有し、粉末塗料組成物として都合よく使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 固体オリゴマーカチオン重合性ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステル；固体オリゴマーカチオン重合性ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステルと液体もしくは結晶性単量体のモノマー、ジマーもしくはポリエボキシ樹脂との混合物；あるいは固体オリゴマーカチオン重合性ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステルと環状アセタールとの混合物；前記オリゴマー＝ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステル、およびオリゴマー＝ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステルを含む混合物は35℃より高いガラス転移温度(T_g)を有する；

(b) 多官能求核性連鎖移動剤；

(c) 成分(a)に基づいてカチオン重合用光開始剤0.05ないし3重量%；ならびに任意成分として

(d) 第一級、第二級もしくは第三級窒素原子を含む化合物を含まないか、またはそのような化合物をモル濃度に基づいて多くても成分(c)の量の50%のみを含む粉末塗料組成物用の慣用の添加剤からなる固体組成物。

【請求項 2】 分子中に第一級、第二級もしくは第三級窒素原子を含む化合物を含まない請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】 成分(a)が固体オリゴマー＝ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステルであるか、または固体エボキシフェノールノボラックもしくはエボキシクレゾールノボラックである請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】 成分(a)が固体オリゴマー＝ポリグリシジルエーテルである請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】 成分(b)が脂肪族第一級ポリオールである請求項1に記載の組成物。

【請求項 6】 成分(c)がスルホニウム塩である請求項1に記載の組成物。

【請求項 7】 成分(c)がトリアリールスルホニウム塩である請求項1に記載の組成物。

【請求項 8】 成分(c)がトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートまたはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートである請求項1に記載の組成物。

【請求項 9】 請求項1に記載の固体組成物からなる粉末塗料組成物。

【請求項 10】 請求項1に記載の固体組成物の粉末を基材に静電噴霧し、加熱することにより溶融し、続いて紫外線照射によりおよび必要ならば加熱により架橋を行うことによって得られる架橋された塗膜。

【請求項 11】 加熱が赤外線照射により行われる請求項10に記載の塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体オリゴマーカチオン重合性ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステル、多官能求核性連鎖移動剤およびカチオン重合用光開始剤に基づく、紫外線により架橋可能な固体組成物に関する。新規なエボキシ樹脂組成物は好ましくは粉末塗料組成物として使用される。

【0002】

【従来の技術】照射により開始されるカチオン重合による、光開始剤を含むエボキシ樹脂を基材とする粉末塗料

10 組成物の硬化はM. ヴィッティグら(M.Wittig et al.)によりR A D T E C H Europe Conference, May 2nd-6th, 1993, Conference Proceedings, 第533-544頁に記載されている。この硬化は、所望の温度にて溶融する固体エボキシ樹脂が使用できる利点をもつ。しかし、フリーラジカルにより開始される重合と比較して、照射によって開始されるカチオン重合のためにはより長い硬化時間が要求され、そしてその低感光性のため高濃度の開始剤が使用されなければならない。また、硬化した塗膜の機械特性は満足いくものではない。

20 【0003】Journal of Radiation Curing/Radiation Curing, Spring 1991, 第29-35頁では、液体エボキシ樹脂の紫外線により開始されるカチオン重合における光開始剤への添加剤としてビリジン、N-ビニルビロリドンまたはN, N-ジメチルアニリンのようなルイス塩および連鎖移動剤としてポリオールの使用を報告しており、そしてルイス塩の使用は接着剤分野における使用のために有利であろう反応時間の遅延を引き起こすことを言及している。

30 【0004】同様に、Journal of Radiation Curing, October 1986, 第3-9頁は、エボキシ樹脂の紫外線により開始されるカチオン重合の連鎖移動剤としてのポリオールの影響を研究するために液体脂環式エボキシ樹脂または低粘度芳香族エボキシ樹脂の用途のみを記載する。

40 【0005】Radcure Europe 85 Conference, May 6th-8th, 1985のTechnical Paper FC85-417は、カチオン性光開始剤として鉄アレーン塩を使用する、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルとビスフェノールAとのアドバンスマント反応により得られる種々の分子量のジグリシジルエーテルのカチオン性光重合を記載し、ジグリシジルエーテルの分子量は光重合中、反応の程度に影響しないことおよびジグリシジルエーテルの分子量がより高ければ、光重合化ジグリシジルエーテルのガラス転移温度はより低くなることを報告している。そのためアドバンスマントジグリシジルエーテルの第二級ヒドロキシ基はカチオン光重合に関係しないと推測できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】130℃より低い温度における良好な流動性、良好な反応性およびそれと同時に高い貯蔵安定性を有する粉末塗料組成物に対する需要がある。より低い温度で行われる架橋反応が、貯蔵安定性を最小にする程度に硬化性エポキシ樹脂組成物のガラス転移温度 (T_g) を低下させる、より多量の硬化剤を要求するため、エポキシ樹脂粉末塗料組成物に関する熱一架橋がこれらの特性を達成するのは不可能である。

【0007】

【課題を解決するための手段】驚いたことには、35℃より高い T_g を有する固体エポキシ樹脂が、分子中に窒素原子を含まない連鎖移動剤の少量を存在下でスルホニウム塩のようなカチオン性光開始剤を使用して紫外線照射によって、実質的に高い程度の重合に重合できることを見いだされた。さらにまたそのように得られた生成物が高い T_g 値を有しおよびそのような固体エポキシ樹脂組成物が粉末塗料組成物として都合良く使用できることを見いだした。

【0008】従って、本発明は (a) 固体オリゴマーカチオン重合性ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステル；固体オリゴマーカチオン重合性ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステルと液体もしくは結晶性単量体のモノ、ジーもしくはポリエポキシ樹脂との混合物；あるいは固体オリゴマーカチオン重合性ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステルと環状アセタールとの混合物；前記オリゴマーオリゴグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステル、およびオリゴマー・ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステルを含む混合物は35℃より高いガラス転移温度 (T_g) を有する；

(b) 多官能求核性連鎖移動剤；

(c) 成分 (a) に基づいてカチオン重合用光開始剤0.05ないし3重量%；ならびに任意成分として

(d) 第一級、第二級もしくは第三級窒素原子を含む化合物を含まないか、またはそのような化合物をモル濃度に基づいて多くても成分 (c) の量の50%のみを含む粉末塗料組成物用の慣用の添加剤からなる固体組成物に関する。

【0009】新規な組成物は好ましくは分子中に第一級、第二級もしくは第三級窒素原子を含む化合物を含まない。

【0010】混合物成分 (a) として使用される固体オリゴマー・ポリグリシジルエーテルは都合良くはいわゆるタフィー法 (Taffy process) におけるビスフェノールのような二価フェノールとエピクロロヒドリンとの反応により得られるジグリシジルエーテルであるか、またはビスフェノールジグリシジルエーテルのような二価フェノールのジグリシジルエーテルとアドバンスマント剤 (advancement agent) 代表的にはビスフェノールAのような二価フェノールとの反応により得られるアドバンスト (a

dvanced) ジグリシジルエーテルであつてよい。

【0011】アドバンスマント法によりオリゴマーグリシジル化合物に変換可能なグリシジルエーテルは代表的にはレゾルシノールまたはヒドロキノンのような单核フェノールのグリシジルエーテル、あるいはビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェニル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンまたは2, 2-ビス (3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンのような多核フェノールのグリシジルエーテルである。

【0012】新規な組成物に対して適当な固体オリゴマーポリグリシジルエーテルはまた、アルカリ条件下または酸触媒およびそれに続くアルカリによる処理の存在下、ノボラックとエピクロロヒドリンもしくは β -メチルエピクロロヒドリンとの公知の反応により得ることの可能なエポキシノボラックである。ノボラックが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラルまたはフルフルアルデヒドのようなアルデヒドと、フェノールもしくはその核において塩素原子もしくは炭素原子数1ないし9のアルキル基で置換されたフェノール代表的には4-クロロフェノール、2-メチルフェノールもしくは4-第一第三ブチルフェノールとの縮合生成物であることは公知である。

【0013】新規な組成物に対して適当な固体オリゴマーポリグリシジルエステルは同様に単量体ポリグリシジルエステルからタフィー法またはアドバンスマント法により入手できる。コハク酸、アジピン酸もしくはセバシン酸のような脂肪族ポリカルボン酸のグリシジルエステルまたは、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸もしくは4-メチルヘキサヒドロフタル酸のような脂環式ポリカルボン酸のグリシジルエステルあるいはフタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸のような芳香族ポリカルボン酸のグリシジルエステルを使用するのが都合がよい。

【0014】成分 (a) として固体オリゴマーポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステルとの混合物中で使用できる液体または結晶性単量体のモノ、ジーもしくはポリエポキシ樹脂は代表的には、分子中に少なくとも1つのカルボキシル基を含む化合物例えばテレフタル酸またはヘキサヒドロフタル酸とエピクロロヒドリンもしくは β -メチルエピクロロヒドリンとの反応によって得ることのできるポリグリシジルエステルおよびポリ (β -メチルグリシジル) エステル；アルカリ条件下または酸触媒およびそれに続くアルカリによる処理の存在下で少なくとも1つの遊離のアルコール系ヒドロキシ基化合物および/またはフェノール系ヒドロキシ基を含む化合物とエピクロロヒドリンまたは β -メチルエピクロロヒドリンとの反応により得られるポリグリシジルエーテルおよびポリ (β -メチルグリシジル) エーテ

ル；ならびにビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エーテル、2, 3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1, 2-ビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エタンもしくは3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートのような脂環式エポキシ樹脂である。

【0015】新規なエポキシ樹脂組成物は好ましくは混合物成分（a）として、固体オリゴマー・ポリグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエステル、または固体エポキシーフェノールノボラックあるいはエポキシクレゾールノボラックからなる。

【0016】新規なエポキシ樹脂組成物は特に固体オリゴマー・ポリグリシジルエーテルからなる。

【0017】新規な組成物の好ましい具体例は、混合物成分（a）が少なくとも40℃のT_c値を有する。

【0018】多官能求核性連鎖移動剤（b）として、新規なエポキシ樹脂組成物は例えば多価カルボン酸、アルデヒド、フェノールまたは脂肪族第一級アルコールを含んでよい。連鎖移動剤は反応性希釈剤例えば4-ブチロールアクトン、1, 2-ブロピレンカーボネートまたは環状アセタール例えばジオキソランに溶解してもよい。

【0019】適当な多価カルボン酸は、代表的には脂肪族ポリカルボン酸例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリレン酸、スペリン酸、アゼライン酸または二量化もしくは三量化リノレン酸；脂肪族ヒドロキシカルボン酸例えば酒石酸、乳酸またはクエン酸；脂環式ポリカルボン酸例えばテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸または4-メチルヘキサヒドロフタル酸；あるいは芳香族ポリカルボン酸例えばフタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸、トリメリット酸またはベンゾフェニルテトラカルボン酸である。

【0020】多官能求核性連鎖移動剤（b）として適当なアルデヒドは代表的には、マロンジアルデヒド、スクシニルアルデヒド、グルタルアルデヒド、インソフタルジアルデヒド、テレフタルアルデヒド、サリチルアルデヒドのような、脂肪族、アルアリファチック(araliphatic)、芳香族アルデヒドである。

【0021】多官能求核性連鎖移動剤（b）として適当なフェノールは代表的には多価ならびに单核または多核フェノール、例えばレゾルシノール、ヒドロキノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、4, 4-ジヒド

ロキシビフェニル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンまたは2, 2-ビス（3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル）プロパンである。

【0022】多官能求核性連鎖移動剤（b）としての脂肪族第一級アルコールは分子中に少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つの脂肪族第一級ヒドロキシ基を含む化合物の全てであり、代表的にはエチレングリコール、2ないし100未満の重合程度を有するポリエチレングリコール、ポリチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドブロックコポリマー、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2'プロピル-1, 3-ブロパンジオール、ヒドロキシビバリルヒドロキシビレート、1, 4-ブタジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3(4), 8(9)-ビス（ヒドロキシメチル）-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカシ、1, 1, 1-トリヒドロキシメチルプロパン、ビス（2-ヒドロキシエチルヒドロキノン）エーテル、110mg KOH/gより少ないヒドロキシ基数を有するヒドロキシル末端ポリエステル、β-ヒドロキシエーテル、ε-カプロラクタンによりグラフト化されている第二級ヒドロキシ基、あるいは多価アルコールとε-カプロラクタンとの反応生成物である。

【0023】多官能求核性連鎖移動剤は通常グリシジル基1当量につき連鎖移動剤の官能基の1当量まであるような量で使用される。好ましくはグリシジル基に対する連鎖移動剤の官能基例えはヒドロキシ基の比は0. 05ないし0. 8である。

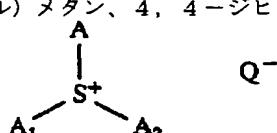
【0024】多官能求核性連鎖移動剤（b）として新規な混合物は好ましくは脂肪族第一級ポリオールを含む。

【0025】新規な組成物中成分（c）として使用されるカチオン重合用光開始剤、例えはオニウム塩は、特にEP-0297442およびEP-0580552において記載される。

【0026】新規な組成物は通常エポキシ樹脂成分（a）に基づいてカチオン重合用光開始剤を0. 05ないし3重量%の量で含む。

【0027】必要ならば新規な組成物はさらにアントラセン、アントラセン誘導体、ペリレンもしくは他の多核芳香族化合物のような増感剤を含む。

【0028】新規なエポキシ樹脂は好ましくはカチオン重合開始剤として、特に式I



(I)

(式中、A, A₁ および A₂ は同じかまたは異なって、未置換のまたは1ないし多置換されてもよいおよびヘテ

ロ原子を含んでいてもよい脂肪族、脂環式もしくは芳香族基を表し、ならびに基A, A₁ および A₂ の2つは結

合して環または環構造を形成してもよく； Q^- は $B F_4^-$ 、 $F e C l_4^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $S b F_6^-$ 、 $A s F_6^-$ 、 $S n C l_6^-$ 、 $S b C l_6^-$ 、 $B i C l_5^-$ 、 $S b F_5 O H^-$ のような錯陰イオンを表す。) で表されるスルホニウム塩を含む。

【0029】上記式中、 A 、 A_1 および A_2 は代表的には、未置換のもしくはハロゲン置換炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基例えばメチル基、エチル基、 n -ブロピル基、第三ブチル基もしくは 4-クロロブチル基、未置換のまたはアルキル基、アルコキシ基によってもしく

10



(式中、Xは $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ または $-S-$ を表す。) のような環構造を形成してよい。

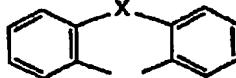
【0030】本発明に対して非常に特に好ましい光開始剤は芳香族スルホニウム塩特には未置換のトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートまたはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートかあるいはフェニルチオ基で置換されたトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートまたはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートである。

【0031】上述した光開始剤の他に、例えば非求核性対イオン、例えば $B F_4^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $S b F_6^-$ とのアリールヨードニウム塩、または $E P-A-56289$ 7号に記載された系のような慣用のカチオン光開始剤がまた適当である。エポキシ樹脂のカチオン重合用に適当な可能な光開始剤の調査は *Journal of Photochem. Photobiol. A; Chem.*, 73 (1993), 第 81 ないし 96 頁で R. S. ダビットソン (R.S. Davidson) により提案されている。

【0032】新規な組成物中に存在可能な粉末塗料組成物用の慣用の添加剤 (d) は都合良くは、染料、特に TiO_2 のような顔料、脱泡剤好ましくはベンゾイン、ポリビニラセタールのような流量調節剤例えばポリビニルブチラール (登録商標モービタル(Movital) B 30, ヘキスト(BOECHST) 社により販売)、ポリエチレングリコール、グリセロール、モンサント(MONSANTO)社およびプロテックス(PROTEX)社により販売されている登録商標モダフロー(Modaflow)または登録商標アクリロン(Acrylon) MFP のようなアクリルコポリマー、抗点蝕剤 (antipitting agent)あるいは充填剤、特に石英粉末または天然硫酸バリウムのような鉱物充填剤である。

【0033】分子中に第一級、第二級もしくは第三級窒素原子を含む化合物は代表的には触媒硬化剤または新規な組成物に添加される触媒あるいは成分 (a) 、(b) もしくは (d) における不純物、好ましくは、特にアドバンスマント樹脂であるこれらオリゴマー・ポリグリシ

はハロゲン原子によって置換されていてもよい脂環式基例えばシクロヘキシル基もしくはシクロペンチル基；未置換の芳香族基またはアルキル基、アルコキシ基、フェニルチオ基によってもしくはハロゲン原子によって置換された芳香族基例えばフェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ジクロロフェニル基、ジメチルフェニル基であってよく、あるいは基 A 、 A_1 および A_2 は結合してテトラメチレン基もしくはペンタメチレン基のような環、あるいは



ルエーテルもしくはポリグリシジルエステルの化合物である成分 (a) の化合物中の触媒基 (catalyst radical s) であってよい。新規な組成物はこのような不純物または触媒基、例えば第三アミン、代表的には 2-メチルイミダゾール、N-ベンジルジメチルアミンまたは 2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノエチル) フェノールのようなイミダゾールを、新規な組成物中多くても光開始剤 (c) の 50% モル濃度のみを含む。

【0034】粉末組成物の製造は、好ましくはバス(Bus) - K0 - ニーダーのような射出成形機中で溶融物中の混合物の成分を 70℃ ないし 200℃ の温度範囲で混合すること、および冷却した溶融物を細碎することにより、あるいは 120℃ より低い温度範囲で高剪断力例えばボールミル中で混合物の成分を均質にすることにより行われる。

【0035】新規なエポキシ樹脂組成物は光に露光されない場合貯蔵安定な混合物であり、それらの架橋反応は、光によりのみ開始される。光誘発カチオン重合の前に、新規なエポキシ樹脂組成物はそれらの潜在性を失うことなしに高温、約 90-180℃ で溶融することができる。

【0036】冒頭言及したように新規なエポキシ樹脂組成物は好ましくは粉末塗料組成物として使用される。それらは都合良くは機械的に $100 \mu m$ より小さい粒子サイズに磨碎できそしてトリボー (Tribo-) またはコロナ充電 (Corona charging) 後、塗装すべき均質な層の部分の上に静電塗装される。粉体の層は次に空気循環炉中でまたは短波または中波赤外線のような輻射熱により加熱されることによって溶融される。

【0037】架橋反応は溶融層を化学線に露光することにより行われる。照射のために、何れかの種類の光源、それは 300-400 nm の波長範囲で十分な放射線強度を放射する、例えばキセノン灯、金属ハライド灯、紫外線 (UV) アルゴンレーザー、二重周波(double-frequency) ヘリウムネオレーザー灯ならびに特に水銀高圧灯および水銀キセノン灯、および水銀中圧灯が使用でき

る。

【0038】好ましくは、溶融層は溶融した状態で高温で照射される。しかし冷却により溶融した層をガラス化させ、ガラス化した層を光への露光により架橋させること、代表的には90℃より高い温度範囲で熱後処理することにより完全に反応させることが可能である。

【0039】照射はマスクを通して画像様に(imagewis e)に行うこともまたできる。例えば溶媒により現像することにより画像の未露光および未反応の部分を除去し、次にフォトレジストとして都合良く使用できるレリーフ画像が得られる。

【0040】新規なエポキシ樹脂組成物はまたプラスチックのような感熱基材、木または紙をコーティングするのに適当であり、あるいは流動床において走査するレーザーで新規なエポキシ樹脂組成物を露光することによる、三次元成形品の製造に適当である。さらに、新規なエポキシ樹脂組成物はまたドライスクリーン印刷の粉体としてもまた使用できる。ドライスクリーン印刷法ならびにそれを行うためのその装置は、特にPCT明細書W O 92/03295により詳細に記載されている。

【0041】

【実施例】本発明を以下の実施例により詳細に説明す

表1：ビスフェノールAのアドバンストジグリシジルエーテル、ポリオールおよび光開始剤からなる粉末塗料

実施 例No.	ポリオー ルの種類	エポキシ 樹脂 (g)	ポリオール (g)	ヒドロキシ基 ／グリシジル基 (当量)	開始剤 (重量%)
1	A	29.66	0.34	0.10	1
2	A	27.22	2.78	0.50	1
3	A	28.75	1.26	0.30	0.25
4	B	27.57	2.50	0.40	1
5	C	27.71	2.39	0.20	1
6	D	28.28	1.71	0.50	0.5
7	D	28.86	1.18	0.40	0.5
8	E	27.525	2.48	0.50	0.5
9	F	19.88	10.22	0.40	1
10	F	17.08	13.00	0.50	1
11	F	49.89	9.43	0.20	0.5

A=トリエチレングリコール

B=ビス(2-ヒドロキシエチルヒドロキノン)エーテル

C=登録商標CAPA316 [多価アルコールとε-カプロラクトンとの反応生成物、ソルヴェイ(Solvay)社より市販]

D=1,1,1-トリヒドロキシメチルプロパン

E=2',2-メチルプロピル-1,3-プロパンジオール

る。

実施例1

ビスフェノールAでアドバンスメントされおよびエポキシ価1.3当量/k gを有する、ビスフェノールAの固体ジグリシジルエーテル29.66gを攪拌しながら溶融する。トリエチレングリコール0.337gを160℃で溶融物に加え、混合物を2分間攪拌する。次に、この混合物に光開始剤溶液、登録商標UV-I6974(プロピレンカーボネート中のトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの混合物、ユニオンカーバイド社により販売)0.3gを加える。溶融物を次にスチールプレート上に注ぐことにより冷却し、室温まで冷まして磨碎する。グリシジル基に対するヒドロキシ基の比および得られた粉体中の開始剤の量を表1に示す。

【0042】実施例2-1-1

エポキシ樹脂とトリエチレングリコールを異なった混合比で使用するか、または他のポリオールを使用して、実施例1を繰り返す。グリシジル基に対するヒドロキシ基の比および得られた粉体中の開始剤の量は表1に記載される。

【0043】

F=テトラフタル酸とネオベンチルグリコールとのヒドロキシ末端ポリエステル(OH数=100mg KOH/g; MG=3600:ポリスチレン標準でのGPCにより測定)

【0044】実施例1-2

実施例1による光開始剤溶液5gおよびビスフェノールAでアドバンスメントし、およびエポキシ価1.3当量/k gを有する固体ジグリシジルエーテル95gから、成分を175℃で5分間溶融物として混合し、続いてス

チールシート上に注ぐことにより混合物を冷却することによって、マスターバッチを調整する。このマスターバッチ12gを、ビスフェノールAでアドバンスメントしおよびエポキシ当量735を有する固体ジグリシジルエーテル37.49gおよびテレフタル酸およびネオペンチルグリコールから製造したヒドロキシ基数100mg KOH/gを有するヒドロキシ末端ポリエステル9.43gとともにボールミル中で摩碎し、135°Cにおいてメルトミキサー中で押出により均質化する。

【0045】実施例13

ビスフェノールAでアドバンスメントし、およびエポキシ当量735を有する固体ジグリシジルエーテル28.64gと3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

表2：反応性粉末塗料の組成物

実施例	A [重量%]	B [重量%]	TEG [重量%]	光開始剤 [重量%]
13	95.00	1.81	2.61	0.50
14	92.49	3.98	2.86	0.56

【0048】実施例15および16

一般に実施例13の手順に従って、ビスフェノールAでアドバンスメントし、およびエポキシ当量735を有するビスフェノールAの固体ジグリシジルエーテル(A)およびテレフタル酸ジグリシジルエステル(B)を搅拌

表3：反応性粉末塗料

実施例	A [重量%]	B [重量%]	NPG [重量%]	光開始剤 [重量%]
15	85.05	9.45	4.27	0.99
16	80.19	8.91	8.94	0.99

【0050】実施例17

一般に実施例13の手順に従って、ビスフェノールAでアドバンスメントし、およびエポキシ当量585を有するビスフェノールAの固体ジグリシジルエーテル600gおよびエポキシ当量230を有するエポキシクレゾールノボラック200gを搅拌しながら溶融する。ネオペンチルグリコール(NPG)2.93gを160°Cで溶融物に添加し、2分間搅拌後、光開始剤溶液登録商標UV-I6974の20gおよび2-メチルイミダゾール0.4gを加える。溶融物を冷却し、室温まで冷まし、摩碎する。このように得られた粉体500gを硫酸バリウム[ブランク フィクセ(Blanc Fixe)、ソルベイ社(Solvay)販売]125gと混合し、90°Cで2軸スクリュー押

表4：増感剤として2-メチルアントラセンを含有する粉末塗料

0.55gとを搅拌しながら溶融する。160°Cでトリエレングリコール0.812gをこの溶融物に加え、そして2分間搅拌後、光開始剤溶液である登録商標UV-I6974の0.15gを加える。溶融物を冷却し、室温まで冷まし、摩碎する。

【0046】実施例14

ビスフェノールAでアドバンスメントした、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのジグリシジルエーテル(A)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(B)、トリエレングリコール(TEG)および異なる混合比の光開始剤とを使用して、実施例13を繰り返す。実施例13および14の混合比を表2に示す。

【0047】

しながら溶融する。ネオペンチルグリコール(NPG)を160°Cで溶融物に添加し、2分間搅拌後、光開始剤溶液登録商標UV-I6974を加える。溶融物を冷却し、室温まで冷まし、摩碎する。混合比を表3に示す。

【0049】

出機(PRISM TSE 16)において押出により均質化する。

【0051】実施例18および19

ビスフェノールAでアドバンスメントし、およびエポキシ当量585を有するビスフェノールAの固体ジグリシジルエーテル600gを搅拌しながら溶融する。トリエレングリコール8.55gを160°Cで溶融物に添加し、2分間搅拌後、光開始剤溶液登録商標UV-I6974の30gおよび増感剤として2-メチルアントラセン30gを加える。メルトを冷却し、室温まで冷まし、摩碎する。実施例19は同様の方法で行われる。混合比を表4に示す。

【0052】

実施例	OH基 の当量	光開始剤 [重量%]	2-メチルアントラゼン [重量%]
18	10 %	0.5	0.5
19	20 %	0.25	0.15

【0053】実施例20ないし21

ビスフェノールAでアドバンスメントし、およびエポキシ当量735を有するビスフェノールAのジグリシジルエーテル中の光開始剤登録商標UV-I 6974の0.5重量%の固体溶液300.0gを粉末にする。この粉体にフェノール基含量228g/当量を有するビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルと

表4：増感剤として2-メチルイミダゾールを含有する粉末塗料

実施例	OH基 の当量	光開始剤 [重量%]	2-メチルイミダゾール [重量%]
20	10 %	0.5	—
21	20 %	1	0.004

【0055】実施例22ないし23

一般に実施例20の手順に従って、光開始剤としてその製法が米国特許第4992571号に記載された4-オクチルオキソフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート(OPHA)と共に、およびデグッサ(Degussa)社から登録商標KI-85として市販され

表6：異なる光開始剤を含む粉末塗料

実施例	OH基 の当量	光開始剤の 種類	光開始剤 [重量%]
22	10	OPHA	1
23	15	KI-85	3
24	20	登録商標UV-I 6974/KI-85*)	1.5

*) 混合比1:1重量部

【0057】適用実施例**a) 光反応性**

実施例1ないし11において得られた粉末の反応性を光-DSC法(photo-DSC method)により測定する。試料を予め決められた温度に加熱し、そして次に紫外線に等

の粉末形態のフェノールー末端付加物の9.31gを添加し、乾燥混合する。この混合物を90℃にて2軸スクリュー押出機(PRISM TSE 16)内で均質化し、冷却しそして摩擦する。実施例21は同様の方法で行われ、組成物はさらに2-メチルイミダゾール0.04重量%を含む。混合比を表5に示す。

【0054】

ているアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートと共に塗料組成物を製造する。固体エポキシ樹脂はエポキシ当量685を有し、それぞれの場合連鎖移動剤としてトリエチレングリコールを有する。

【0056】

温で露光する。架橋反応が起こることによる反応熱は反応の完了の標識(indication)である。<110℃の露光温度において、熟後重合が必要とされる。結果を表7に示す。

【0058】**表7：光-DSC法により測定した粉末塗料組成物の反応性**

実施例 からの 粉末	等温露光での反応のエンタルピー				Tc ^{*)} [℃]
	T _{iso}	[KJ/グリシジル基の当量] 60℃	90℃	110℃	
1		69.4	99.5	125.1	111
2		92.3	100.7	118.7	65

3	63.8	81.6	84	86
4	82	96.4	114.4	81
5	59.5	102.2	82.3	86.3
6	60.9	103	102.8	98
7	58.5	103.2	118	99.8
8	61.6	98.7	105.4	73
9	72.5	108.1	117	97
10	53.7	98	106.7	88
11	19.5	78.7	86	107

*) 加熱率20°C/分でのDSCにより測定した完全に架橋された粉末塗料のT_c値

【0059】実施例13、17ないし21において製造された粉末の反応性を光-DSC法により測定する。粉末を予め決められた温度に加熱し、そして次に紫外線に

等温で露光する。架橋反応が開始することによる反応熱(反応のエンタルピー)は反応の完了の標識である。結果を表8に示す。

【0060】

表8：幾つかの粉末塗料組成物の反応のエンタルピー

実施例 からの 粉末	露光温度 [°C]	反応のエンタルピー [KJ/エポキシ当量]	T _c [°C]
13	110	72	95
17	100	91	>115
18	90	93	105
19	90	95	110
20	110	93	110
21	110	86	107

【0061】b) 粉末塗装

1.) 加熱プレート上の溶融および露光

溶融または押出により得られた固体混合物を粗く碎き次にピンミル(pin mill)中で摩擦し篩にかける。粒子サイズ<100の粉末部分をスチールプレート上に静電的に噴霧し、IRフローoven(IR flow oven)(最大表面温度140°C、フロー時間60秒)中で溶融し、そして次にUVフロー照射装置(UV flow irradiator)(I=50mW/cm²、フロー時間8m/分)中で架橋させる。光化学的に導入された架橋の程度はニュートラルウェッジ(neutral wedge)[21ステップレゾリューションガイド(21-step Resolution Guide)、シュタッファー社(Stauffer)により販売]によって光に露光しおよび続いて溶媒により現像することにより測定できる。スチールプレートに塗布した実施例1による粉末塗料組成物は6.5μmの透明な輝きのある塗膜を与え、裏面衝撃>20cm/kgおよび硬度2Hである。透明な硬い

塗膜が予熱した(70°C) MDFBプレート[Medium density fibre board(中密度繊維板)]上に得られる。粒子サイズ<100μmを有する粉体部分をアルミニウムプレートに静電的に噴霧する。以下の表9は、UV-Aの出力28.4mW/cm²[UV-Aセンサーを備えるゴールディルックスフォトメーター(Goldilux Photometer)(オリエル(Oriel)社により販売)により測定]の水銀灯[オリエルフォトレジストイルミネーター(Oriel Photoresist Illuminator)]を用いて等温に加熱しているプレート上において得られた粉末塗装アルミプレートに対する結果を示す。感光性をニュートラルウェッジ[シュタッファー社(Stauffer)、21ステップレゾリューションガイド(21-step Resolution Guide)]によって光に露光することにより測定する。衝撃試験をステップ7に十分に硬化したプレートに2kg重でのByk耐衝撃試験機によって行う。

【0062】

表9：衝撃試験の結果

実施例 からの 粉末	温度 [°C]	照射のエネルギー [mJ/cm ²]	衝撃試験 [kg·cm]

1 8	9 0	7 0 0	3 0
1 9	1 1 0	6 5 0	4 0
2 0	9 0	1 9 5 0	1 0
2 0	1 1 0	1 4 2 0	1 0
2 1	9 0	1 9 5 0	1 0
2 1	1 1 0	1 4 2 0	1 0

【0063】2.) IRフローオープン内の溶融、フロー装置内の紫外線による架橋
粉末塗装プレートを2中波赤外線ラジエーター(25・25cm; 15cm)の距離における出力19.2kW/m²)を備えたIRフローオープンで溶融し、そしてその後直ちにUV実験室用フロー照射装置[F-300溶

表10：衝撃試験の結果

実施例から の粉末	IRライン(IR line) のバンド速度 [m/分]	紫外線 通過の数	衝撃試験 [kg·cm]
1 7	1. 5	2	3 0
1 8	2	1	3 0
1 9	1. 5	1	4 0
2 0	1. 8	2	3 5
2 1	1. 5	3	2 5
2 2	2	3	3 0
2 3	1. 5	2	2 0
2 4	2	2	2 5

フロントページの続き

(72)発明者 フィリップ-ギョーム ゴティス
フランス国, 86200 ミュルーズ, リュ
シュルムベルジェ 22

融灯を備えるLC6; 出力=80mW/cm; フュージョン・システムズ(Fusion Systems)により製造]内で5m/分バンド速度で架橋させる。塗装プレートの衝撃試験を2kg重でのByk衝撃試験機において行う。結果を表10に示す。

【0064】

(72)発明者 アルフレッド モッキリ
スイス国, 4058 バーゼル ザッキンゲル
シュトラーセ 18